



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 348**

51 Int. Cl.:
D01F 6/60 (2006.01)
D01F 6/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07022049 .6**
96 Fecha de presentación : **13.11.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1975285**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.10.2008**

54 Título: **Procedimiento para producir una fibra de polisulfonamida omni-meta aromática.**

30 Prioridad: **26.03.2007 CN 2007 1 0038474**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.05.2011

73 Titular/es: **SHANGHAI TANLON FIBER Co., Ltd.**
No. 288, Minle Road
Shanghai 201419, CN

72 Inventor/es: **Wang, Xiaofeng;**
Li, Jun;
Yuan, Ronghua;
Wang, Haifeng;
Lu, Shunxing;
Chen, Shenghui;
Chang, Jicheng y
Song, Qingrong

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

ES 2 359 348 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir una fibra de polisulfonamida Omni-Meta aromática

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una fibra química, más particularmente, a un procedimiento para producir una fibra de polisulfonamida omni-meta-aromática.

Antecedentes de la técnica

10 Las polisulfonamidas aromáticas tienen una excelente resistencia térmica y resistencia a la inflamación, así como excelentes propiedades de aislamiento eléctrico a alta temperatura, de modo que se usan para preparar materiales refractarios e ignífugos y materiales de aislamiento a alta temperatura tales como fibras, etc.

15 La patente china nº 1176256C daba conocer un procedimiento para producir fibra de polisulfonamida aromática, que incluye la polimerización en disolución a baja temperatura con cloruro de para-ftaloilo (TPC) después de mezclar 5-50% de 3,3'-diaminodifenilsulfona (3'3'-DDS) y 50-95% de 4,4'-diaminodifenilsulfona (4,4'-DDS), y la hilatura en húmedo para obtener la fibra de polisulfonamida aromática. El contenido de enlace amido aromático en posición meta es de 5-50% y el contenido de enlace amido aromático en posición para es de 50-95%.

20 La fibra de polisulfonamida aromática producida mediante el procedimiento tiene las ventajas de una buena resistencia y una baja contracción térmica. Pero sus debilidades incluyen un bajo alargamiento de rotura y una mala plegabilidad, que afectan así a veces a la hilabilidad de la fibra en el proceso de formación de hebra, aumentando la fragilidad de la hebra y reduciendo la resistencia de la hebra resultante.

Resumen de la invención

25 Para resolver los problemas anteriores, la presente invención proporciona un procedimiento para producir fibra de polisulfonamida omni-meta-aromática que combina procesos de polimerización, hilatura y tratamiento posterior adecuados para producir fibra de polisulfonamida omni-meta-aromática. Y el procedimiento puede ajustar la estructura molecular de la macromolécula polimérica, mejorar la plegabilidad y el alargamiento de rotura de la fibra y aumentar la hilabilidad de la hebra resultante.

30 Para conseguir los objetivos anteriores, el procedimiento para producir fibra de polisulfonamida omni-meta-aromática según la invención comprende tres etapas: preparación de materia prima de hilatura, hilatura en húmedo y tratamiento posterior. Se disuelven 3,3'-diaminodifenilsulfona y cloruro de m-ftaloilo (IPC) como materiales brutos en un disolvente orgánico tal como *N*-metilpirrolidona, *N,N*-dimetilacetamida o *N,N*-dimetilformamida, etc. Se efectúa la polimerización de la disolución anterior mediante el procedimiento de polimerización en disolución a baja temperatura. A la terminación de la polimerización, se añade una base inorgánica para neutralizar el cloruro de hidrógeno producido durante la reacción. En general, dicha base inorgánica puede ser hidróxido de calcio; puede ser también hidróxido de litio o hidróxido de magnesio, u óxidos de calcio, litio o magnesio. El contenido de sólido polimérico en la materia prima de hilatura preparada es de 10-20%. Se efectúa la hilatura en húmedo con la materia prima de hilatura. El baño de coagulación en la hilatura en húmedo consiste en un disolvente orgánico polar tal como *N*-metilpirrolidona, *N,N*-dimetilacetamida, *N,N*-dimetilformamida, etc., agua y uno de los cloruros de calcio, litio y magnesio. Se obtiene el filamento recién formado sometiendo la fibra solidificada a preestiramiento, lavado con agua y secado. Se obtiene entonces la fibra de polisulfonamida omni-meta-aromática resultante sometiendo el filamento recién formado a los tratamientos posteriores de estiramiento a alta temperatura, termofijación, engrase, secado y plegamiento.

45 Se prepara la materia prima de hilatura como sigue: disolviendo 3'3'-DDS en un disolvente orgánico polar tal como *N,N*-dimetilacetamida (DMAc) y enfriando a -20~20°C; añadiendo entonces los mismos moles de IPC que de 3'3'-DDS con una velocidad de adición controlada para mantener la temperatura de polimerización en el intervalo de -10~30°C; se continúa la reacción durante más de 30 min después de añadir completamente el IPC y se añaden los mismos moles de una base inorgánica que de 3'3'-DDS para neutralizar el cloruro de hidrógeno generado en la reacción, controlando la temperatura de la reacción de neutralización a 20-80°C y controlando el tiempo de reacción de neutralización a 1~24 horas después de añadir completamente la base inorgánica; el cloruro alcalino y el agua generados en la reacción de neutralización se disuelven en la suspensión densa y se prepara por tanto una materia prima de hilatura que tiene un contenido de sólido polimérico de 10-20%.

55 El proceso de hilatura en húmedo es como sigue: con los equipos de hilatura en húmedo directa o inversa convencionales, se mide la materia prima de hilatura anterior por una bomba de medida, se filtra por un filtro y se pulveriza en un baño de coagulación a través de una tobera de hilatura. El número de orificios de boquilla en la tobera de hilatura es de 500-30.000, el diámetro de los orificios de boquilla es en

5 general de 0,05-0,15 mm y la velocidad de hilatura es de 3~30 m/min. La composición del baño de coagulación es de 15%~60% de disolvente orgánico polar (tal como DMAc), 0~60% de haluro metálico (tal como cloruro de calcio) y la cantidad restante de agua (todo en porcentaje en masa). La temperatura del baño de coagulación se controla a 0~90°C. Después de obtener las hebras de la coagulación, se transfieren las hebras a un tanque de preestiramiento. La composición del baño de estiramiento es de 10%~50% de disolvente orgánico polar (tal como DMAc), 0~20% de haluro metálico (tal como cloruro de calcio) y la cantidad restante de agua (todo en porcentaje en masa). La temperatura del baño de estiramiento se controla a 30~100°C, la relación de preestiramiento se controla a 1~5 veces, preferiblemente a 1,5~3 veces. Posteriormente, se efectúa el lavado con agua con agua pura a 40~80°C y se obtienen los filamentos recién formados secando a 100~260°C.

10 El proceso de tratamiento posterior es como sigue: se estira el filamento recién formado en un tubo calentado a 250~450°C a una relación de estiramiento de 1~3 veces, preferiblemente de 1,5~2 veces. Se procesa entonces para estabilización el filamento estirado con una máquina termofijadora a 250~450°C durante 0,5~5 min, preferiblemente 1~2 min. Después de ello, se engrasa el filamento con un agente de preparación de tipo catiónico a una relación de engrase de 0,3~0,9%. Se seca el filamento engrasado a 100~150°C en una estufa de aire para controlar el contenido de agua en el filamento desecado a 4~20%. Se efectúa entonces el plegamiento en condiciones de humectación con vapor. Se controla la temperatura de plegamiento a 100~260°C, preferiblemente 150~200°C. Finalmente, después de fijación en frío, se corta el filamento con una cuchilla común para obtener la fibra de polisulfonamida omni-meta-aromática.

15 En la presente invención, se obtiene la molécula de polisulfonamida omni-meta-aromática mediante polimerización en disolución a baja temperatura con 3'3-DDS e IPC como monómeros. La estructura macromolecular contiene todos los enlaces moleculares amido aromáticos y grupos sulfona de tipo posición meta. Comparando con la estructura molecular de la polisulfonamida aromática convencional, la diferencia es el cambio de forma de los enlaces moleculares amido aromáticos de tipo mixto en posición meta y en posición para en la estructura molecular de la polisulfonamida aromática convencional. La fibra de polisulfonamida omni-meta-aromática se obtiene mediante hilatura en húmedo a partir del polímero con la estructura molecular según la presente invención. La fibra tiene las ventajas de un alto alargamiento de rotura y una buena propiedad de plegabilidad.

20 La fibra preparada según la presente invención tiene todavía una buena resistencia térmica y resistencia a la inflamación, y además ha mejorado en gran medida la plegabilidad más que la fibra de polisulfonamida aromática convencional, ha aumentado evidentemente el alargamiento de rotura y tiene una hilabilidad mejorada de las hebras resultantes, de modo que es más aplicable para materiales industriales tales como filtros para el polvo, etc., así como prendas protectoras tales como prendas de trabajo refractarias y prendas protectoras ignífugas, materiales aislantes eléctricos, etc.

Realización de la invención

Ejemplo 1

25 Se disuelven 170 partes de 3'3-DDS seca en 1080 partes de DMAc seca recién destilada y se enfría a -15°C. Se añaden entonces 140 partes de IPC granular refinado. Se controla la temperatura de polimerización dentro del intervalo de -15~0°C y se continúa la reacción a 5~15°C durante 90 min después de añadir todo el IPC. Se añaden entonces 51,5 partes de hidróxido de calcio para efectuar una reacción de neutralización a una temperatura de 60±5°C durante 10 horas. Se prepara por tanto una materia prima de hilatura que tiene un contenido de sólido polimérico de un 18%. Se mide la materia prima de hilatura anterior mediante una bomba de medida, se filtra por un filtro y se pulveriza en un baño de coagulación a través de una tobera de hilatura. El número de orificios de boquilla en la tobera de hilatura es de 3.000; el diámetro de los orificios de boquilla es de 0,06 mm y la velocidad de hilatura es de 5,5 m/min. La composición del baño de coagulación es: 60% de DMAc, 3,5% de cloruro de calcio y 36,5% de agua (todos en porcentaje en masa). La temperatura del baño de coagulación es de 10°C. Después de obtener las hebras de la coagulación, se transfieren las hebras a un tanque de preestiramiento. La composición del baño de estiramiento es: 20% de DMAc, 1% de cloruro de calcio y 79% de agua (todos en porcentaje en masa). La temperatura del baño de estiramiento es de 50°C y la relación de preestiramiento es de 2,5 veces. Posteriormente, se efectúa el lavado con agua con agua pura a 80°C, y se obtienen los filamentos recién formados secando a 105°C. Se estira el filamento recién formado en un tubo calentado a 300°C a una relación de estiramiento de 1,5 veces y se procesa entonces para estabilización con una máquina termofijadora a 250°C durante 1 min. Después de ello, se engrasa el filamento con un agente de preparación de tipo catiónico a una relación de engrase de un 0,5%. Se seca el filamento engrasado a 110°C en una estufa de aire para conseguir un contenido de agua de un 5% en el filamento desecado. Se efectúa entonces el plegamiento en condiciones de humectación por vapor. La temperatura de plegamiento es de 110°C. Finalmente, después de fijación en frío, se corta el filamento con una cuchilla normal para obtener la fibra de polisulfonamida omni-meta-aromática de tipo algodón que tiene un número de fibras de 1,66 dtex y una longitud de corte de 38 mm.

Ejemplo 2

Se disuelven 105,9 partes de 3'3-DDS seca en 1080 partes de *N,N*-dimetilformamida (DMF) seca recién destilada y se enfría a 0°C. Se añaden entonces 87,2 partes de IPC granular refinado. Se controla la temperatura de polimerización dentro del intervalo de 0-10°C y se continúa la reacción a 5-20°C durante 5
60 min después de añadir todo el IPC. Se añaden entonces 24,3 partes de óxido de calcio para efectuar una reacción de neutralización a una temperatura de 50±5°C durante 20 horas. Se prepara por tanto una materia prima de hilatura que tiene un contenido de sólido polimérico de un 13%. Se mide la materia prima de hilatura anterior mediante una bomba de medida, se filtra por un filtro y se pulveriza en un baño de coagulación a través de una tobera de hilatura. El número de orificios de boquilla en la tobera de hilatura es de 3.000; el diámetro de los orificios de boquilla es de 0,06 mm y la velocidad de hilatura es de 6,5
10 m/min. La composición del baño de coagulación es: 50% de DMF, 4,0% de cloruro de calcio y 46% de agua (todos en porcentaje en masa). La temperatura del baño de coagulación es de 0°C. Después de obtener las hebras de la coagulación, se transfieren las hebras a un tanque de preestiramiento. La composición del tanque de estiramiento es: 25% de DMF, 0% de cloruro de calcio y 75% de agua (todos en porcentaje en masa). La temperatura del baño de estiramiento es de 40°C y la relación de preestiramiento es de 2,2 veces. Posteriormente, se efectúa el lavado con agua con agua pura a 80°C y se obtienen los filamentos recién formados secando a 105°C. Se estira el filamento recién formado en un tubo calentado a 285°C a una relación de estiramiento de 1,5 veces y se procesa entonces para estabilización con una máquina termofijadora a 220°C durante 1 min. Después de ello, se engrasa el filamento con un agente de preparación de tipo catiónico a una relación de engrase de un 0,5%. Se seca el filamento engrasado a 110°C en una estufa de aire para conseguir un contenido de agua de un 5% en el filamento desecado. Se efectúa entonces el plegamiento en condiciones de humectación con vapor. La temperatura de plegamiento es de 110°C. Finalmente, después de fijación en frío, se corta el filamento con una cuchilla común, obteniéndose la fibra de polisulfonamida omni-meta-aromática de tipo algodón que tiene un número de fibras de 1,66 dtex y una longitud de corte de 38 mm.
15
20
25

Ejemplo 3

Se disuelven 170 partes de 3'3-DDS seca en 1080 partes de DMAc seca recién destilada y se enfría a 15°C. Se añaden entonces 140 partes de IPC granular refinado. Se controla la temperatura de polimerización dentro de intervalo de 15~30°C y se continúa la reacción a 15~30°C durante 45 min
30 después de añadir todo el IPC. Se añaden entonces 31,3 partes de hidróxido de litio para efectuar una reacción de neutralización a una temperatura de 70±5°C durante 2 horas. Se prepara por tanto una materia prima de hilatura que tiene un contenido de sólido polimérico de un 18%. Se mide la materia prima de hilatura anterior mediante una bomba de medida, se filtra por un filtro y se pulveriza en un baño de coagulación a través de una tobera de hilatura. El número de orificios de boquilla en la tobera de hilatura es de 3.000; el diámetro de los orificios de boquilla es de 0,075 mm y la velocidad de hilatura es de 6,0
35 m/min. La composición del baño de coagulación es: 60% de DMAc, 5,0% de cloruro de litio y 35% de agua (todos en porcentaje en masa). La temperatura del baño de coagulación es de 10°C. Después de obtener las hebras de la coagulación, se transfieren las hebras a un tanque de preestiramiento. La composición del baño de estiramiento es: 30% de DMAc, 1% de cloruro de litio y 69% de agua (todos en porcentaje en masa). La temperatura del baño de estiramiento es de 50°C y la relación de preestiramiento es de 2,5 veces. Posteriormente, se efectúa el lavado con agua con agua pura a 80°C, y se obtienen los filamentos recién formados secando a 105°C. Se estira el filamento recién formado en un tubo calentado a 300°C a una relación de estiramiento de 1,5 veces y se procesa entonces para estabilización con una máquina termofijadora a 250°C durante 1 min. Después de ello, se engrasa el filamento con un agente de preparación de tipo catiónico a una relación de engrase de un 0,5%. Se seca el filamento engrasado a 110°C en una estufa de aire para conseguir un contenido de agua de un 7% en el filamento desecado. Se efectúa entonces el plegamiento en condiciones de humectación por vapor. La temperatura de plegamiento es de 110°C. Finalmente, después de fijación en frío, se corta el filamento con una cuchilla normal para obtener la fibra de polisulfonamida omni-meta-aromática de tipo algodón que tiene un número de fibras de 2,22 dtex y una longitud de corte de 51 mm.
40
45
50

Ejemplo comparativo 1

Se prepara la fibra de polisulfonamida aromática de tipo algodón según el procedimiento dado a conocer en la patente CN1176256C anteriormente citada. En la estructura molecular de la fibra, el contenido de enlaces amido aromáticos en posición meta es de un 25%, el contenido de enlaces amido aromáticos en posición para es de un 75%, el número de fibras es de 1,66 dtex y la longitud de corte de 38 mm.
55

Ejemplo comparativo 2

Se prepara la fibra de polisulfonamida aromática de tipo de longitud media según el procedimiento dado a conocer en la patente CN1176256C anteriormente citada. En la estructura molecular de la fibra, el contenido de enlaces amido aromáticos en posición meta es de un 25%, el contenido de enlaces amido aromáticos en posición para es de un 75%, el número de fibras es de 2,22
60

dtex y la longitud de corte de 51 mm.

Comparando las propiedades de las fibras de polisulfonamida aromática preparadas según los ejemplos de la presente invención con las de las preparadas según los procedimientos dados a conocer en la patente CN1176256C, se muestran los resultados detallados en la siguiente tabla:

Artículos	Número de fibras (dtex)	Resistencia (cN/dtex)	Alarga-miento de rotura (%)	Plega-bilidad	Recuperación del plegamiento
Ejemplo 1	1,66	2,7	32,6	15,47	10,16
Ejemplo 2	1,66	2,7	31,9	16,12	10,75
Ejemplo 3	2,22	2,7	32,4	15,62	10,47
Ejemplo comparativo 1	1,66	3,0	23,7	11,17	7,06
Ejemplo comparativo 2	2,22	3,0	22,7	8,20	6,08

5

Como se muestra en la tabla anterior, las fibras preparadas según la presente invención tienen una propiedad de plegabilidad mejorada en gran medida y un alargamiento de rotura evidentemente aumentado en comparación con las fibras de polisulfonamida aromática preparadas según el procedimiento dado a conocer en el documento CN1176256C.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir fibra de polisulfonamida omni-meta-aromática que comprende tres etapas: preparación de materia prima de hilatura, hilatura en húmedo y tratamiento posterior, caracterizado porque dicha etapa de preparación de materia prima de hilatura comprende las siguientes etapas:
- 5
- (1) disolver 3,3'-diaminodifenilsulfona en un disolvente orgánico polar y enfriarla a -20~20°C;
- (2) añadir el mismo número de moles de cloruro de m-ftaloílo que de 3,3'-diaminodifenilsulfona para llevar a cabo una reacción de polimerización;
- 10
- (3) añadir entonces el mismo número de moles de una base inorgánica que de 3,3'-diaminodifenilsulfona para neutralizar el cloruro de hidrógeno producido durante dicha reacción de polimerización; teniendo la materia prima de hilatura así preparada un contenido de sólido polimérico de 10-20%.
2. El procedimiento para la producción de fibra de polisulfonamida omni-meta-aromática según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho disolvente orgánico polar se selecciona del grupo constituido por *N*-metilpirrolidona, *N,N*-dimetilacetamida y *N,N*-dimetilformamida.
- 15
3. El procedimiento para producir fibra de polisulfonamida omni-meta-aromática según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha base inorgánica se selecciona del grupo constituido por hidróxido de calcio, hidróxido de litio, hidróxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de litio y óxido de magnesio.
- 20
4. El procedimiento para producir fibra de polisulfonamida omni-meta-aromática según la reivindicación 1, caracterizado porque la velocidad de adición de cloruro de m-ftaloílo se controla de modo que la temperatura de polimerización esté en el intervalo de -10~30°C.
5. El procedimiento para producir fibra de polisulfonamida omni-meta-aromática según la reivindicación 4, caracterizado porque la reacción continúa durante más de 30 minutos a -10~30°C después de añadir completamente el cloruro de m-ftaloílo.
- 25
6. El procedimiento para producir fibra de polisulfonamida omni-meta-aromática según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de la reacción de neutralización se controla a 20~80°C y el tiempo de reacción de la reacción de neutralización es de 1~24 horas después de añadir completamente la base inorgánica.